

С. В. Вдовина, Р. Л. Будкевич, О. С. Григорьева,
Т. Т. Будкевич

БАКТЕРИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Ключевые слова: бактерицидная активность, подавление бактериальной микрофлоры, ингибиторы коррозии, загрязнение углеводородокисляющими бактериями, адгезированные формы бактерий.

В статье рассматривается необходимость внедрения в процесс нефтедобычи и нефтепереработки препаратов, подавляющих микробиологическую активность сероводородных бактерий. Предложены методики, определяющие степень подавления бактериальной микрофлоры и доказана биоцидная активность некоторых конкретных препаратов – ингибиторов коррозии.

Keywords: bactericidal activity, suppression of bacterial microflora, corrosion inhibitors, contamination of hydrocarbon oxidizing bacteria, adherent bacterial forms.

In article need of introduction in process of oil production and oil processing of the preparations suppressing microbiological activity of hydrogen sulfide bacteria is considered. The techniques defining extent of suppression of bacterial micro flora are offered and biocide activity of some concrete preparations – corrosion inhibitors is proved.

Для борьбы с бактериальным заражением нефтяного пласта и наземных коммуникаций разработаны физические и химические способы.

К физическим способам относят находящиеся в стадии технологической проработки методы уничтожения микрофлоры под воздействием ультрафиолетового, электромагнитного и радиационного облучения. Стерилизация водных сред может быть осуществлена также воздействием постоянного электрического тока – нагреванием. Однако следует отметить, что последний метод, при простоте реализации, может быть использован лишь для пресных вод, так как сопряжен с нарушением химического равновесия, приводящим к выпадению значительного количества солевых осадков, отлагающихся в оборудовании [1,2].

Для предотвращения последствий, вызываемых жизнедеятельностью бактерий, – биокоррозии, в ряде случаев применяют катодную защиту и защитные покрытия. Однако, при катодной защите в присутствии сероводородокисляющих бактерий (СВБ) совершенно недопустимо увеличивать катодный ток выше плотности 0,06 мА/см², поскольку при этом происходит резкое снижение защитного эффекта вследствие разрушения известковой пленки при образовании пузырьков водорода [3]. В условиях бактериальной коррозии достаточно эффективны лакокрасочные и полимерные покрытия с биоцидными свойствами или включающие биоциды – органические соединения ртути, олова, свинца, хрома, цинка, производные фенола, четвертичные аммониевые соединения. Однако, стоимость нефтепромыслового оборудования с биоцидным покрытием в настоящее время достаточно велика, что сдерживает внедрение данного способа защиты.

Для подавления СВБ в нефтепромысловой среде в ряде случаев используют ее аэрирование. Однако оказалось, что анаэробные СВБ в присутствии кислорода полностью не погибают, а с точки зрения коррозии возникают дополнительные проблемы, связанные с ее усилением в присутствии кислорода. К тому же под воздействием кислорода закачиваемых вод в пласте интенсифицируется про-

цесс биогенного окисления нефти.

Таким образом, физические методы до настоящего времени не получили широкого распространения из-за трудоемкости, технологической сложности, определенной опасности для обслуживающего персонала, высокой стоимости.

Общепризнано, что единственно надежным и наиболее эффективным средством борьбы с микроорганизмами в нефтедобыче в настоящее время является применение химических методов, в частности, использование биоцидов [4]. Их выбор определяется на основе доступности, технологичности, а также активности относительно конкретного типа микроорганизмов [5]. Следует отметить, что микроорганизмы обладают способностью адаптации к применяемым реагентам, что требует постоянного обновления ассортимента биоцидов.

Оценка биоцидного действия реагентов производилась в соответствии с РД 39-3-973-83 "Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов".

Были испытаны на биоцидную активность производимые в промышленном масштабе биоциды - ЛПЭ-11, СНПХ-1004, СНПХ-6302 «Б», Ф-777 (н), Ф-777 (л), производимые в опытно-промышленном масштабе биоциды - ИКАП-2, ТЗП-96 и биоциды, предлагаемые к закупке по импорту – Dodicor, Robio, Crodax.

Так как биоцидным действием обладают и многие ингибиторы коррозии, то были проведены сравнительные испытания активности производимых в промышленном масштабе ингибиторов – Сонкор 4-9701, Север-1, ИКБ-4 АФЭ, Нефтехим-1, Викор-1, Волга-1, И-29 Д, И-21 ДМ, СНПХ-6301.

Испытания проводились на накопительных культурах СВБ и углеводородокисляющих бактерий (УОБ), выделенных из нефтепромысловых вод Абдрахмановской площади и содержащих не менее 10⁴ клеток/см³.

Испытание биоцидной активности реагентов на планктонной культуре СВБ проводилось в следующей последовательности. В ряд маркированных

пробирок наливали по 9,5 мл предварительно прокипяченной и охлажденной минерализованной воды. Накопительную культуру СВБ в склянке выдерживали до оседания осадка сульфидов, затем отбирали стерильной пипеткой жидкость над осадком и вводили по 0,5 мл в каждую пробирку с минерализованной водой, после чего дозировали определенное количество реагента. Затем пробирки закрывали пробками, перемешивали и выдерживали при температуре 25°C в течение 12, 24, 48 часов. После выдержки отбирали из пробирок по 1 мл жидкости и вводили в стерильные маркированные склянки с питательной средой Постгейта, перемешивали и термостатировали при 32-35 °C.

Для каждой концентрации биоцида проводили два параллельных испытания. Две пробирки со средой Постгейта без добавления реагентов служили контрольными пробами. За испытаниями наблюдали 30 суток, отмечая появление черного осадка сульфида железа. Эффективной концентрацией биоцида по подавлению планктонных форм СВБ считалась та, при которой не наблюдалось появления осадка сульфида железа.

Испытание биоцидной активности реагентов на планктонной культуре УОБ проводилось в следующей последовательности. В ряд маркированных пробирок с питательной средой дозировали определенное количество испытуемого реагента и затем вводили по 0,5 мл накопительной культуры УОБ. Жидкость в пробирках перемешивали и выдерживали при температуре 25 °C в течение 12, 24, 48 часов. После выдержки отбирали из пробирок по 1 мл жидкости и вводили в стерильные маркированные склянки с питательной средой Раймонда, перемешивали и термостатировали при 30 °C.

Для каждой концентрации биоцида проводили два параллельных испытания. Две пробирки со средой Раймонда без добавления реагентов служили контрольными пробами. За испытаниями наблюдали 30 суток, отмечая появление бактериальной мути. Эффективной концентрацией биоцида по подавлению планктонных форм УОБ считалась та, при которой не наблюдалось появления бактериальной мути.

Результаты испытаний биоцидной активности реагентов показали, что высокой биоцидной активностью в отношении планктонных форм СВБ обладают биоциды ЛПЭ-11, СНПХ-1004, СНПХ-6302 «Б», Ф-777 (л), ИКАП-2, ТЗП- 96, Dodicor V 4543, Dodicor V 4591, Dodicor V 3284-1 conc., Robio B-200, ингибиторы коррозии Сонкор 4-9701, Нефтехим-1, Викор-1, И-29-Д, СНПХ-6301, И-21-ДМ, которые в дозировках 100-200 г/м³ полностью подавляют СВБ.

Для подавления планктонных форм УОБ, определили, что требуются более высокие дозировки. Наиболее эффективны в отношении УОБ биоциды СНПХ-1004, ИКАП-2, ТЗП-96, импортные препараты марок Crodax, Dodicor, Robio, которые в дозировках 400-1000 г/м³ полностью подавляют бактериальную микрофлору. Умеренной активностью отличаются биоциды ЛПЭ-11, СНПХ-6302 "Б", Ф-777 (л), которые подавляют УОБ в дозировке 3000 г/м³. Ингибиторы коррозии в отношении подавления

УОБ еще менее эффективны.

Для большинства испытанных реагентов с увеличением времени воздействия эффективная концентрация, вызывающая 100 % гибель СВБ и УОБ, снижается. При этом оптимальное время воздействия биоцида на зараженную бактериальной микрофлорой среду должно быть не менее 24 часов [6].

В нефтяном пласте и нефтепромысловом оборудовании бактерии сосредоточены в виде колоний, адгезированных на породе пласта или поверхности оборудования. Известно, что бактериальная коррозия нефтепромысловых коммуникаций вызывается не планктонными, а прикрепленными к поверхности колониями бактерий, образующими на ней биопленку. Адгезированная бактериальная микрофлора, зачастую, может полностью закупорить нефтенасыщенные зоны нефтяного пласта, изолировать их от воздействия нагнетаемой воды, что приводит к снижению нефтеотдачи. В этой связи, применяемые для подавления биоценоза химические реагенты должны эффективно воздействовать не столько на планктонные формы бактерий, сколько на адгезированные.

Для оценки эффективности биоцидов в отношении адгезированных форм бактерий была разработана методика, заключающаяся в развитии адгезированных форм бактерий на предварительно подготовленных металлических образцах, моделирующих внутреннюю поверхность нефтепромысловых труб [7]. Образцы помещались в зараженную бактериальной микрофлорой питательную среду и выдерживались в течение не менее 15 суток. Затем с образцов с адгезированными на них колониями бактерий стерилизованной водой смывались планктонные формы и образцы помещались в водную среду, обработанную биоцидом в заданной дозировке. После суточной выдержки с поверхности образцов стерилизованным скальпелем счищалась биопленка, поверхность промывалась стерилизованной водой, бактерии в водной вытяжке диспергировались на ультразвуковом диспергаторе и высевались в питательные среды. Методом предельных разведений определялась численность бактериальной микрофлоры в контрольной (не подвергнутой обработке биоцидом) и исследуемых пробах. Рассчитывалась эффективность подавления адгезированной бактериальной микрофлоры.

Как показывают результаты экспериментов по подавлению адгезированных форм СВБ, приведенные в табл. 1, биопленка устойчива к воздействию ингибиторов коррозии, т.е. препятствует их проникновению к внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, снижая эффективность противокоррозионной защиты.

Только относительно низкомолекулярные биоциды способны проникать через слои осадков и слизистую полисахаридно-липидную биопленку в бактериальные клетки, прикрепившиеся к поверхности металла, уничтожая их. Результаты экспериментов показывают (табл. 2), что высокой эффективностью в отношении адгезированных форм СВБ при дозировках 400 - 500 г/м³ отличаются биоциды

ЛПЭ-11, СНПХ-1004, ТЗП- 96 [8].

Таблица 1 - Бицидная активность ингибиторов коррозии в отношении адгезированных форм СВБ

Реагент	Дозировка, г/м ³	Количество СВБ, клеток/см ²		Эффективность подавления, %
		перед опытом	после опыта	
Сонкор 4-9701	200	1,1·10 ⁴	1,1·10 ³	90,0
	500	1,1·10 ⁴	1,1·10 ³	90,0
	1000	1,1·10 ⁴	единицы	99,9
И-21-ДМ	200	1,1·10 ⁴	1,1·10 ³	90,0
	500	1,1·10 ⁴	1,1·10 ³	90,0
	1000	1,1·10 ⁴	1,1·10 ³	90,0

Таблица 2 - Активность биоцидов в отношении адгезированных форм СВБ

Реагент	Дозировка, г/м ³	Количество СВБ, клеток/см ²		Эффективность подавления, %
		перед опытом	после опыта	
ЛПЭ-11	500	1,1·10 ⁴	1,1·10 ²	99,0
	1000	1,1·10 ⁴	1,1·10 ¹	99,9
	2000	1,1·10 ⁴	1,1·10 ¹	99,9
СНПХ-1004	500	1,1·10 ⁴	1,1·10 ¹	99,9
	1000	1,1·10 ⁴	единицы	99,9
	2000	1,1·10 ⁴	единицы	99,9
ТЗП-96	500	1,1·10 ⁴	единицы	99,9
	1000	1,1·10 ⁴	единицы	99,9
	2000	1,1·10 ⁴	единицы	99,9

Таким образом, на основании определения бицидной активности реагентов для подавления бактериальной микрофлоры на Абдрахмановской

площади рекомендуются отечественные реагенты - СНПХ-1004, ТЗП-96, ЛПЭ-11, которые в дозировках 400-3000 г/м³ полностью подавляют развитие биоценоза СВБ и УОБ.

Литература

1. Гетманский, М.Д. Предупреждение локальной коррозии нефтепромышленного оборудования / М.Д. Гетманский, Ю.Г. Рождественский, А.А. Калимуллин // Обзорная информ. Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ.- 1981. - 56 с.
2. Колесникова, Н.Н. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее / Н.Н. Колесникова, Ю.К. Луканина, А.В. Хватов, А.Н. Лихачев, А.А. Попов, Г.Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КНИТУ, 2013. – Т. 16, № 1. – С. 170 – 175.
3. Даминов, А.А. Некоторые особенности коррозионных процессов в условиях отложения осадков / А.А. Даминов, И.С. Кольчугин // Нефтепромышленное дело. - М.: ВНИИОЭНГ, 1998. – №6. – С. 37-38.
4. Сорокин, Ю.И. Микробиологическая коррозия металлов в морской воде. Некоторые методы защиты / Ю.И. Сорокин. – М.: Наука. - 1983. – 123 с.
5. Андреева, Д.Д. Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений / Д.Д. Андреева, Р.З. Фахрутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: КНИТУ, 2013. – Т. 16, № 10. – С. 237 – 243.
6. Ляпина, Н.К. Химия и физико-химия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
7. Андреюк, Е.И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э.З. Коваль, И. А. Козлова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 287 с.
8. Хисамутдинов, Н.И. Проблемы извлечения остаточной нефти физико-химическими методами / Н.И. Хисамутдинов, Ш.Ф. Тахаутдинов, А.Г. Телин, Т.И. Зайнетдинов, М.З. Тазиев, Р.С. Нурмухаметов. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2001. – 184 с.

© С. В. Вдовина – канд. хим. наук, доцент каф. химии Нижнекамского химико-технологического института (филиал) КНИТУ, vlana@list.ru; Р. Л. Будкевич – канд. техн. наук, доцент каф. прикладной химии Альметьевского государственного нефтяного института, olshab@rambler.ru; О. С. Григорьева – канд. пед. наук, доцент каф. прикладной химии Альметьевского государственного нефтяного института, olshab@rambler.ru; Т. Т. Будкевич – студент гр. 03-901 ПФУ, olshab@rambler.ru.